



Rec'd PCT/770

2005

REC'D 13 JAN 2004

WIPO

PCT

#2

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 58 588.1
Anmeldetag: 16. Dezember 2002
Anmelder/Inhaber: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
Leverkusen/DE
Bezeichnung: Verfahren zur Decarboxylierung von
Dicarbonsäuren
IPC: C 07 B, C 07 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 25. September 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Brosig

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Verfahren zur Decarboxylierung von Dicarbonsäuren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur thermischen Decarboxylierung von Dicarbonsäuren, insbesondere die Decarboxylierung von Dialkoxythiophen- und Alkylendioxythiophen-dicarbonsäuren ohne die Zugabe eines zusätzlichen Lösungsmittels, ggf. unter Zugabe eines inerten Gases.

Inerte Gase im Sinne dieser Erfindung sind solche Gase, die unter den verwendeten Bedingungen keine Reaktion mit der Dicarbonsäure eingehen.

Zur Decarboxylierung von Mono- und Polycarbonsäuren sind verschiedene Verfahren bekannt. Nach US-A 2,453,103 wird die thermische Decarboxylierung von 3,4-Dimethoxythiophen-2,5-dicarbonsäure unter Zugabe eines pulverförmigen Kupferkatalysators durchgeführt. Ähnliche Verfahrenswege für die Decarboxylierung von Dialkoxythiophen- und Alkylendioxythiophen-dicarbonsäuren werden z.B. von Coffey et al. (, thermische Decarboxylierung des geschmolzenen Materials, in: Synthetic Communications, 26(11), 2205-2212, 1996), von Stéphan et al (Decarboxylierung bei 180°C unter Zugabe von Chrom(III)-Kupfer(II)-oxid, in: Journal of Electroanalytical Chemistry, 443, 217-226, 1998) oder Merz und Rehm (ohne Katalysator oder Verdünnungsmittel, in: Journal für Praktische Chemie, 228, 672-674, 1996). Die bei diesen Verfahren verwendeten Bedingungen orientieren sich meist an der thermischen Instabilität der Verbindungen. So wird die Decarboxylierung vorteilhaft in einem Lösungsmittel mit Zugabe eines die Decarboxylierung beschleunigenden Katalysators durchgeführt. Die Decarboxylierung von 3,4-Ethylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäure zu 3,4-Ethylendioxythiophen wird so in einem organischen Lösungsmittel (beispielsweise Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid) unter Zugabe eines Kupfercarbonats als Katalysator bei Temperaturen von 100-200°C und Drücken von 800-1200 hPa durchgeführt. Bei dieser Form der Verfahrensführung wird zunächst das gesamte Edukt decarboxyliert und dann das Produkt aus dem Lösungsmittel bei reduziertem Druck abdestilliert.

5 Neben der 3,4-Ethylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäure enthält das Edukt jedoch immer geringe Mengen an Nebenprodukten, die in vorigen Syntheseschritten gebildet werden. Diese Nebenprodukte reichern sich im Lösungsmittel an und begrenzen die Wiederverwendbarkeit von Lösungsmittel und Katalysator. Es bilden sich Cu-haltige Abfälle, die aufwendig entsorgt werden müssen. Darüber hinaus kann das beschriebene Verfahren zur Decarboxylierung von 3,4-Ethylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäure, das den Stand der Technik darstellt, nur absatzweise betrieben werden. Bei der rein thermischen Decarboxylierung verbleibt ein großer Teil des Produktes im Reaktionsraum und es kommt aufgrund der erhöhten Temperaturen zur verstärkten Bildung von Nebenprodukten, die die Qualität stark beeinträchtigen oder aber eine aufwendige Nachreinigung notwendig machen.

15 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine Verfahrensführung für die Decarboxylierung der 3,4-Ethylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäure und ähnlicher Dicarbonsäuren zu entwickeln, die eine kontinuierliche oder quasi-kontinuierliche Betriebsweise bei gleichzeitiger Minimierung des Einsatzes von Betriebsstoffen (Lösungsmittel und Katalysator) ermöglicht.

20 Gegenstand der Erfindung, durch den die Aufgabe gelöst wird, ist ein Verfahren zur thermischen Decarboxylierung von Dicarbonsäuren, insbesondere von 3,4-Ethylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäure als Edukt, dadurch gekennzeichnet, dass man das Edukt als Feststoff einsetzt und/oder die Reaktion in Anwesenheit einer Vielzahl von Wirbelschichtkörpern durchführt, wobei man die Reaktion in
25 Abwesenheit von Lösungsmitteln durchführt und das bei der Reaktion entstehende Decarboxylierungsprodukt, insbesondere das 3,4-Ethylendioxythiophen, gasförmig aus der Reaktionszone abführt.

30 Bevorzugt wird die Decarboxylierung bei einer Temperatur von 100 bis 600°C, bevorzugt 100 bis 500°C, besonders bevorzugt 150 bis 400°C durchgeführt.

Überraschenderweise zeigte sich in Versuchen zur rein thermischen Decarboxylierung von 3,4-Ethylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäure in einer Wirbelschicht, dass 3,4-Ethylendioxythiophen in sehr hohen Selektivitäten auch in
5 Abwesenheit eines Lösungsmittels durch die alleinige heterogene Umsetzung des Eduktfeststoffs erhalten werden kann. Es zeigte sich, dass das gebildete 3,4-Ethylendioxythiophen bei der zur Decarboxylierung notwendigen Temperatur einen genügend hohen Dampfdruck aufweist, um gasförmig mit einem Inertgasstrom
10 ausgetragen und durch Kühlung abgeschieden werden zu können. Auf diese Art und Weise wird der Einsatz von Betriebsstoffen minimiert und ein kontinuierlicher bzw. quasi-kontinuierlicher Betrieb ermöglicht.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in verschiedenen Reaktortypen durchgeführt werden, solange das durch die Decarboxylierung gebildete Produkt, z.B. 3,4-
15 Ethylendioxythiophen, in gasförmiger Form aus dem Reaktor ausgetragen wird. Beispielhaft seien hier Festbettreaktoren, Wanderbettreaktoren, Reaktoren mit einem blasenbildenden, turbulenten oder durchstrahlten Wirbelbett, intern oder extern zirkulierende Wirbelbetten genannt. Es ist auch möglich, das Edukt, z.B. die 3,4-Ethylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäure in einen mit Wirbelschichtkörpern gefüllten
20 Reaktor zu geben, der beispielsweise unter die oben genannten Klassen fällt.

Das Verfahren wird insbesondere kontinuierlich in einer blasenbildenden, oder turbulenten oder durchstrahlten Wirbelschicht, oder in einem intern oder extern zirkulierten Wirbelbett durchgeführt.

25 Die Reaktion wird besonders bevorzugt in Gegenwart eines inerten Hilfsgases, insbesondere ausgewählt aus der Reihe Edelgase, Stickstoff, Wasserdampf, Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid oder einer Mischung verschiedener derartiger inerter Hilfsgase durchgeführt.

Als inerte Gase kommen alle Gase in Frage, die unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht mit dem Edukt oder Produkt reagieren, geeignete Inertgase sind beispielsweise Edelgase, Stickstoff, Wasserdampf, Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid. Es ist möglich, das erfindungsgemäße Verfahren zur Decarboxylierung von 3,4-Ethylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäure unter Zugabe eines inerten Gases oder einer Mischung mehrerer inerter Gase in beliebiger Kombination durchzuführen.

Die Temperatur kann wie beschrieben im Temperaturbereich von 100°C bis 600°C variiert werden. Sie muss jedoch so hoch sein, dass die Decarboxylierung des Edukts z.B. von 3,4-Ethylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäure gewährleistet ist und darf die Zersetzungstemperatur des 3,4-Ethylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäure bzw. 3,4-Ethylendioxythiophen nicht überschreiten.

Bevorzugt wird die Reaktion in einem Wirbelschicht- oder Wirbelbettreaktor durchgeführt, in dem Wirbelschichtkörper eingesetzt werden mit einem mittleren Durchmesser (Zahlenmittel), der größer als der Partikeldurchmesser der Dicarbonsäure ist.

Die Wirbelschichtkörper weisen insbesondere bevorzugt eine Feststoffdichte ρ_s von $0,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} < \rho_s < 6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ auf.

Die Wirbelschichtkörper können auch bevorzugt als Wärmeträger verwendet werden, die außerhalb der Reaktionszone vorgeheizt und durch die Reaktionszone zirkuliert werden.

Die Wirbelschichtkörper bestehen bevorzugt teilweise oder ganz aus einem katalytisch aktiven Material insbesondere Kupfer oder einem Kupfersalz, bevorzugt aus CuCO_3 .

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt in einer Wirbelschicht durchgeführt. Dazu werden im Reaktionsraum Feststoffpartikel der 3,4-Ethylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäure, im weiteren Partikel genannt, vorgelegt. Die Partikel können absatzweise oder auch kontinuierlich von außen zugeführt werden. Die Partikel bilden ein Festbett, durch das das zugeführte Gas eingeströmt wird. Die Einströmgeschwindigkeit des zugeführten Gases kann so eingestellt, werden dass das Festbett fluidisiert wird und sich eine Wirbelschicht ausbildet. Die entsprechende Vorgehensweise ist dem Fachmann an und für sich bekannt. Die Einströmgeschwindigkeit des zugeführten Gases muss dazu mindestens der Lockerungsgeschwindigkeit (auch Minimumfluidisierungsgeschwindigkeit umf) entsprechen. Unter Lockerungsgeschwindigkeit wird dabei die Geschwindigkeit verstanden, mit der ein Gas durch ein Bett aus Partikeln strömt und unterhalb derer das Festbett erhalten bleibt, d.h. unterhalb derer die Bettpartikel weitgehend unbewegt bleiben. Oberhalb dieser Geschwindigkeit beginnt die Fluidisierung des Betts, d.h. die Bettpartikel bewegen sich und es bilden sich erste Blasen. Beim Betrieb einer blasenbildenden Wirbelschicht wird die Gasgeschwindigkeit so gewählt, dass diese dem ein bis zehnfachen der Lockerungsgeschwindigkeit entspricht, bevorzugt dem ein bis siebenfachen, besonders bevorzugt dem ein- bis fünffachen.

20

25

30

Fällt das Edukt in einer sehr feinen Kornfraktion an, so überwiegen interpartikuläre Kräfte und die Feststoffe sind schwer zu handhaben. In diesem Fall kann es vorteilhaft sein, das Edukt 3,4-Ethylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäure in ein Bett aus größeren Partikeln einzubringen. Liegt die mittlere Partikelgröße der 3,4-Ethylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäure beispielsweise bei 0,1-50 μm , so kann die Handhabung in einem Bett mit Partikeln, die einen mittleren Partikeldurchmesser d_P von $50 < d_P < 350 \mu\text{m}$ aufweisen, wesentlich erleichtert werden. Diese größeren Bettpartikeln weisen bevorzugt eine Feststoffdichte ρ_s von $0,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} < \rho_s < 4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ auf. Diese beschriebenen Partikeln wirken dabei als Träger für die kleinen Partikeln, die an der Oberfläche haften. Darüber hinaus können die vorgelegte Bettpartikeln als Impuls- und Wärmeträger dienen und / oder ganz oder teilweise aus einem

katalytisch aktiven Material bestehen. Als katalytisch aktive Materialien können beispielsweise Metalle, Metalloxide oder Metallsalze verwendet werden. Besonders bevorzugt werden Kupfer, Kupferoxide und Kupfersalze eingesetzt. Es können Vollmaterialien eingesetzt werden, die aktiven Komponenten können jedoch auch mit einem Träger gemischt oder aufgebracht werden. Der Einsatz reiner Komponenten oder von Gemischen ist denkbar. Der Eintrag von Edukt 3,4-Ethylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäure kann beispielsweise über Schnecken, Injektoren oder ein Schleusensystem erfolgen. Eine weitere Form des Eintrags kann in dem Eindüsen von geschmolzener oder in mit Hilfe eines Lösungsmittels verdünnter 3,4-Ethylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäure.

Das Einbringen eines Katalysators in reiner Form, als Gemisch oder in geträgerter Form kann auch in Form von Einbauten in dem Reaktor erfolgen. Beispielfhaft genannt seien starre oder flexible Einbauten, stab- und röhrenförmige Einbauten, Konstruktionen in Form von Lochblechen, Netzen, Gittern oder dreidimensionalen Strukturen sowie Packungen und die Verwendung von Formkörpern oder frei fließenden Elementen geschehen.

Die Abtrennung von feinteiligem Eduktfeststoff aus dem den Reaktor verlassenden Gasstrom kann beispielsweise über einen Zyklon, einen Filter oder über einen Gaswäscher erfolgen. Bevorzugt ist eine Abtrennung über einen Zyklon und/oder einen Filter. Der gesammelte Eduktfeststoff wird vorteilhaft wieder in den Decarboxylierungsschritt zurückgeführt. Diese Rückführung kann beispielsweise durch eine interne oder externe Zirkulation erfolgen. Die Rückführung kann jedoch auch durch das Rückblasen und Abreinigen von Filtern erfolgen.

Ein bevorzugtes Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass gegebenenfalls durch den Gasstrom aus der Reaktionszone ausgetragener Feststoff mit Hilfe eines Zyklons und/oder Filters vom Produkt abgetrennt wird.

Bevorzugt ist ebenfalls eine Variante des Verfahrens bei der vom Produktgasstrom abgetrennter, nicht umgesetzter Eduktfeststoff absatzweise oder kontinuierlich wieder in die Reaktionszone zurückgeführt wird.

- 5 Im Folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand einiger Beispiele illustriert, wobei die Beispiele jedoch nicht als Einschränkung des Erfindungsgedankens zu verstehen sind.

Beispiele**Beispiel 1 (Festbett):**

5 In einem Glasreaktor (Durchmesser 16 mm, Gesamthöhe 400 mm) wurden 4 g getrocknete Rohware der 3,4-Ethylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäure vorgelegt und im Stickstoffstrom auf eine maximale Reaktionstemperatur von 300°C aufgeheizt (Heizrate 2 °C/min). Über eine Zeit von 80 min wurde das Edukt abreagiert. Von den vorgelegten 4 g ($1,7 \cdot 10^{-2}$ Mol) wurden 3,5 g ($1,52 \cdot 10^{-2}$ Mol) abreagiert und zu einem geringen Anteil durch den Stickstoffstrom aus dem Reaktor ausgetragen. Es wurden in einer nachgeschalteten Kühlfalle 2,89 g eines Produktgemisches aus 3,4-Ethylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäure und 3,4-Ethylendioxythiophen aufgefangen. Der durch HPLC bestimmte Gehalt an 3,4-Ethylendioxythiophen betrug > 90 Gew.-%.

15

Beispiel 2 (Wirbelbett , Strahlschichtreaktor):

20 In einem Glasreaktor (Durchmesser 50 mm, Gesamthöhe 730mm, Konischer Gas-einlass mit einer Gasverteilerfritte 10 mm) wurden 120,0 g (0,52 mol) getrocknete Rohware der 3,4-Ethylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäure vorgelegt und im Stickstoffstrom (Normalbedingungen) auf eine maximale Reaktionstemperatur von 320°C aufgeheizt (Heizrate 2°C/min). Über eine Zeit von 100 min wurde das Edukt abreagiert. Von der Menge Rohware wurden 32,0 g (0,139 mol) abreagiert. In einer nachgeschalteten Kühlfalle wurden 16,6 g Produkt auskondensiert. Der Gehalt an 3,4-Ethylendioxythiophen betrug > 94 Gew.-%.

25

Beispiel 3 „Particle Powder“-Wirbelschicht:

30 In einem Glasreaktor (Durchmesser 95 mm, Gesamthöhe 700 mm, Gasverteilerfritte 95 mm) mit zusätzlichem Gasverteiler wurden 3000 g Quarzsand mit einem Durchmesser von 160-250 mm vorgelegt und auf eine Reaktionstemperatur von

280°C im Quarzbett unter Fluidisierung mit Stickstoff aufgeheizt. Ein Gemisch aus 0,1351 mol 3,4-Ethylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäure und basischem Kupfercarbonat im Massenverhältnis 1:1 wurde über eine Zeit von 58 Minuten in den mit Stickstoff fluidisierten Reaktor gegeben. Dort lief die Decarboxylierung ab und das Produkt wurde in mehreren hintereinander geschalteten Kühlfallen kondensiert. Die Ausbeute betrug $Y = 83$ mol.-% bei einer durch HPLC bestimmten Reinheit des Produktes von mehr als 94 Gew.-%. Der aus dem Reaktor ausgetragene und in einem Zyklon abgetrennte Feststoff kann wieder als Edukt eingesetzt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur thermischen Decarboxylierung von Dicarbonsäuren, insbesondere von 3,4-Ethylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäure als Edukt, dadurch gekennzeichnet, dass man das Edukt als Feststoff einsetzt und/oder die Reaktion in Anwesenheit einer Vielzahl von Wirbelschichtkörpern durchführt, wobei man die Reaktion in Abwesenheit von Lösungsmitteln durchführt und das bei der Reaktion entstehende Decarboxylierungsprodukt, insbesondere das 3,4-Ethylendioxythiophen, gasförmig aus der Reaktionszone abführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Decarboxylierung bei einer Temperatur von 100 bis 600°C, bevorzugt 100 bis 500°C, besonders bevorzugt 150 bis 400°C durchgeführt wird.
3. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren kontinuierlich in einer blasenbildenden, oder turbulenten oder durchstrahlten Wirbelschicht, oder in einem intern oder extern zirkulierten Wirbelbett durchgeführt wird.
4. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in Gegenwart eines inerten Hilfsgases, insbesondere ausgewählt aus der Reihe Edelgase, Stickstoff, Wasserdampf, Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid oder einer Mischung verschiedener derartiger inerter Hilfsgase durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in einem Wirbelschicht- oder Wirbelbettreaktor durchgeführt wird, in dem Wirbelschichtkörper eingesetzt werden mit einem mittleren Durchmesser (Zahlenmittel), der größer als der Partikeldurchmesser der Dicarbonsäure ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Wirbelschichtkörper eine Feststoffdichte ρ_s von $0,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} < \rho_s < 6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ aufweisen.

5

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Wirbelschichtkörper als Wärmeträger verwendet werden die außerhalb der Reaktionszone vorgeheizt und durch die Reaktionszone zirkuliert werden teilweise oder ganz aus einem katalytisch aktiven Material bestehen.

10

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Wirbelschichtkörper teilweise oder ganz aus einem katalytisch aktiven Material insbesondere Kupfer oder einem Kupfersalz, bevorzugt CuCO_3 bestehen.

15

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass gegebenenfalls durch den Gasstrom aus der Reaktionszone ausgetragener Feststoff mit Hilfe eines Zyklons und/oder Filters vom Produkt abgetrennt wird.

20

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass vom Produktgasstrom abgetrennter, nicht umgesetzter Eduktfeststoff absatzweise oder kontinuierlich wieder in die Reaktionszone zurückgeführt wird.

25

Verfahren zur Decarboxylierung von Dicarbonsäuren

Z u s a m m e n f a s s u n g

Es wird ein Verfahren zur thermischen Decarboxylierung von Dicarbonsäuren, insbesondere von 3,4-Ethylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäure als Edukt beschrieben. Hierin setzt man das Edukt als Feststoff ein und/oder führt die Reaktion in Anwesenheit einer Vielzahl von Wirbelschichtkörpern durch, wobei man die Reaktion in Abwesenheit von Lösungsmitteln durchführt und das bei der Reaktion entstehende Decarboxylierungsprodukt gasförmig aus der Reaktionszone abführt.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.